

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3800454 A1

⑤1 Int. Cl. 4:  
C 22 C 32/00  
B 22 F 7/02

②1 Aktenzeichen: P 38 00 454,2  
②2 Anmeldetag: 9. 1. 88  
④3 Offenlegungstag: 20. 7. 89

Benördaneigentum

DE 3800454 A1

⑦1 Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Hansmann, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑦2 Erfinder:  
Petzoldt, Frank, 2800 Bremen, DE; Veltl, Georg;  
Scholz, Barbara, Dr., 2820 Bremen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Korrosions- und Verschleißschuttschichten und Formkörpern aus metallischen amorphen Werkstoffen

Ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen und Formkörpern aus amorphen metallischen Werkstoffen unter Verwendung mindestens binärer Systeme als Ausgangsmaterial besteht darin, daß aus dem Ausgangsmaterial zunächst durch mechanisches Legieren ein amorphes Pulver erzeugt wird und daß dieses Pulver anschließend bei einer Temperatur, die unterhalb der Kristallisationstemperatur des Metalls liegt, verdichtet wird. Das Verdichten erfolgt dabei vorzugsweise durch ein dynamisches Verdichtungsverfahren, insbesondere mittels Explosionsverdichten bzw. -plattieren.

DE 3800454 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Korrosions- und Verschleißschuttschichten und Formkörpern aus metallischen amorphen Werkstoffen unter Verwendung eines mindestens binären Legierungssystems.

Die überwiegende Mehrheit der derzeit für technische Anwendungen eingesetzten metallischen Werkstoffen weist eine kristalline Struktur auf. Dies gilt unter anderem auch für Beschichtungen auf metallischen Substraten. So weisen auch Korrosionsschutzschichten, die bei besonders hohen Ansprüchen an die Korrosionsbeständigkeit aus Sonderwerkstoffen, wie z.B. Tantallegierungen, hergestellt und die in hochkorrosiven Medien, beispielsweise wie in der chemischen Industrie eingesetzt werden, im allgemeinen eine kristalline Struktur auf. Zwar ist bereits ein Verfahren bekannt, bei dem amorphe Schichten durch Aufdampfen auf ein Substrat hergestellt werden, jedoch bieten die so hergestellten Schichten insofern nur einen sehr eingeschränkten Korrosionsschutz, als diese Schichten bislang nur mit einer sehr geringen Schichtdicke in der Größenordnung weniger Mikrometer hergestellt werden können und die bei Korrosionsprozessen wirksamen Abtragsraten, beispielsweise infolge Erosionskorrosion, ebenfalls im Bereich von Mikrometern pro Jahr liegen können.

Darüber hinaus ist es bereits bekannt, amorphe metallische Werkstoffe mittels des sogenannten Melt-Spinning-Verfahrens herzustellen, bei dem eine Legierung durch rasches Abschrecken aus der flüssigen Phase, beispielsweise durch Aufspritzen auf eine rotierende, gekühlte Kupfertrommel, amorphisiert wird. Derzeit ist es jedoch mit diesem bekannten Verfahren nur möglich, Bänder mit einer Schichtdicke von weniger als 50 Mikrometern und wenigen Zentimetern Breite herzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, das die Herstellung von Formkörpern und Beschichtungen, insbesondere von Korrosionsschutzschichten, möglichst großer Dicke und variabler Formgebung erlaubt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zunächst aus kristallinen Ausgangssubstanzen mittels mechanischen Legierens ein pulvermetallurgisch weiterverarbeitbares amorphes Pulver hergestellt wird und daß dieses Pulver anschließend bei einer mittleren Temperatur, die unter der Kristallisationstemperatur liegt, als amorphe Schicht ausgebracht bzw. zu einem Formkörper verdichtet wird.

Beim mechanischen Legieren handelt es sich dabei um eine Technik, bei der das Ausgangsmaterial bildende Metallpulver, das in kristalliner bzw. teilkristalliner Form vorliegt, durch andauerndes Mahlen, üblicherweise in einer Kugelmühle, mit hoher Energie wiederholt kaltverschweißt und wieder aufgebrochen wird bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt und eine homogene Legierung vorliegt. Es ist dabei an sich bereits bekannt, auf diesem Wege auch amorphe Metallpulver herzustellen, unter anderem auf der Basis von Nickel-Niob-Legierungen, Zirkon- sowie Titanlegierungen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es nun möglich, durch den nachfolgenden Verdichtungsprozeß aus dem so erzeugten amorphen Pulver Formteile, Formkörper und Beschichtungen herzustellen. Diese zeichnen sich durch besondere weichmagnetische Eigenschaften ebenso wie durch eine hohe Härte aus, die sich insbesondere auch widerstandsfähig gegenüber

Verschleiß macht. Vor allem aber ist es möglich, mit dem Verfahren gemäß der Erfindung Bauteile herzustellen, die zu den vorgenannten Eigenschaften eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen und die dadurch hervorragend für eine Verwendung im Bereich des chemischen Apparatebaus geeignet sind. Insbesondere ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren dabei die Herstellung dichter amorpher Korrosionsschutzschichten, beispielsweise auf den Innenwandungen von Rohren und Behältern, mit einer Dicke von mehr als 50 Mikrometern. Auch für einen Einsatz bei der heterogenen Katalyse sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen geeignet.

Als besonders geeignetes Verdichtungsverfahren hat sich in Verbindung mit dem Verfahren nach der Erfindung das Explosionsverdichten erwiesen, dem gegebenenfalls noch ein Vorpressen vorausgehen kann. Wichtig ist, daß während des Verdichtungs Vorganges in keinem Fall die Kristallisationstemperatur des Materials überschritten wird bzw. wenn es zur Aufschmelzung kommt ein lokales schnelles Abschrecken abläuft, um so eine durchgehend amorphe Struktur zu gewährleisten. Diese Randbedingungen können auch bei Verdichtungsprozessen, wie dem Kaltfließpressen, Plasmaspritzen, Heißisostatpressen und Heißpressen, eingehalten werden.

Durch den erfindungsgemäß vorgesehenen Verdichtungs Vorgang wird ein Übergang des zuvor amorphisierten Metallpulvers wieder zurück in den kristallinen Zustand verhindert. Sofern mit dem Verdichten zugleich ein Aufbringen des amorphen Pulvers als Beschichtung auf ein Substrat verbunden ist, bewirkt das Verdichten zugleich eine innige Verklammerung bzw. Verzahnung mit dem Substrat. Als Substratmaterialien kommen dabei in erster Linie Metalle, und hier insbesondere Stähle, in Betracht.

Es ist dabei auch möglich, im Anschluß an den Verdichtungsprozeß eine Wärmebehandlung, beispielsweise zur Homogenisierung, anzuschließen. Auch bei dieser muß die Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur gehalten werden.

Grundsätzlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf binäre Systeme beschränkt, vielmehr ist die Zahl der eingesetzten Legierungselemente nahezu beliebig. Neben Legierungen aus Metallen der Übergangselemente untereinander können auch metalloidehaltige amorphe Legierungen sowie solche, die ausschließlich auf dem Wege des mechanischen Legierens erhalten werden können, eingesetzt werden.

Im folgenden soll das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden. Bei diesem werden als Ausgangsmaterialien zur Herstellung eines amorphen Metallpulvers kristallines Nickelpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 4,6 µm und Niobpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 63 µm eingesetzt. Die Pulverabfüllung erfolgt unter Argonschutzgas im gewünschten Mischungsverhältnis zusammen mit Stahlmahlkugeln in einem gedichteten Mahlgefäß. Die Handhabung der Pulver unter Schutzgas verhindert eine Oxidation des Pulvers während des Mahlprozesses. Als Mahlparameter wird ein Kugel:Mahlgutverhältnis von 14:1 bei einer Mahldauer von 20 Std. gewählt. Nach dieser Mahldauer in einer Planetenmühle ist das eingewogene Pulver amorph. Die Mahlgefäße und Mahlkugeln werden bei dieser Prozeßführung beschichtet.

Das amorphe Nickel-Niob-Pulver wird in eine Kupferhülse gefüllt und verschlossen. Anschließend wird der

Verdichtungsprozeß mit einem Sprengstoff mit einer Detonationsgeschwindigkeit von beispielsweise 1500 m/s durchgeführt. Der Formkörper hat eine Härte HV 50 von 600 N/mm<sup>2</sup>. Die Korrosionsprüfung in sauren Medien zeigt, daß der so hergestellte Formkörper eine sehr große Beständigkeit gegenüber Salpetersäure und in geringerem Maße gegen Flußsäure aufweist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Korrosions- und Verschleißschutzschichten und Formkörpern aus metallischen amorphen Werkstoffen unter Verwendung eines mindestens binären Legierungssystems, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus kristallinen Ausgangssubstanzen mittels mechanischen Legierens ein pulvermetallurgisch weiterverarbeitbares amorphes Pulver hergestellt wird und daß dieses Pulver anschließend bei einer mittleren Temperatur, die unterhalb der Kristallisationstemperatur liegt, als amorphe Schicht auf ein Substrat aufgebracht bzw. zu einem Formkörper verdichtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ausgangsmaterialien verwendet werden, aus denen durch mechanisches Legieren ein amorpher Werkstoff hoher Korrosionsbeständigkeit erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial aus kristallinen Pulvern zumindest zweier metallischer Legierungselemente besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial intermetallische Verbindungen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Legierungselemente Metalle der Übergangsgruppe des Periodensystems der Elemente verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial wenigstens ein Metalloid enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter Ausschluß von Luftsauerstoff erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang vorzugsweise mit einem Kugel zu Mahlgut-Gewichtsverhältnis > 10:1 erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das durch mechanisches Legieren hergestellte amorphe Pulver als Schicht durch einen Verdichtungsprozeß auf ein Substrat aufgebracht wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die amorphe Beschichtung mittels Explosivplattieren auf das Substrat aufgebracht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die amorphe Beschichtung mittels Plasmaspritzen auf das Substrat aufgebracht wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Verdichtungs Vorgang eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung als Homogenisierungsglühung durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulvermenge bzw. die Substratbelegung vor dem Verdichten so gewählt wird, daß die Enddicke der amorphen Schicht mindestens mindestens 50 µm beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdichten zu einem Formkörper mittels Explosivverdichten erfolgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdichten zu einem Formkörper mittels heißisostatischen Pressens erfolgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdichten zu einem Formkörper mittels Kaltfließpressen oder Strangpressen erfolgt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der amorphe Formkörper mittels Explosivplattierung als Korrosions- und/oder Verschleißschutzschicht auf ein Substrat aufgebracht wird.